



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b>  <b>C08J 5/02, C08C 1/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b>  <b>WO96/28500</b>  <b>(43) 国際公開日</b>  <b>1996年9月19日(19.09.96)</b>																														
<b>(21) 国際出願番号</b> <b>(22) 国際出願日</b>  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平7/80883 1995年3月14日(14.03.95) JP 特願平7/80884 1995年3月14日(14.03.95) JP 特願平7/84215 1995年4月10日(10.04.95) JP 特願平7/84216 1995年4月10日(10.04.95) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 不二ラテックス株式会社(FUJI LATEX CO., LTD.)(JP/JP) 〒101 東京都千代田区神田錦町3-19-1 Tokyo, (JP) 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒651 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 Hyogo, (JP) 花王株式会社(KAO CORPORATION)(JP/JP) 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者: および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 田中康之(TANAKA, Yasuyuki)(JP/JP) 〒192 東京都八王子市打越町1481-184 Tokyo, (JP)	中出伸一(NAKADE, Shinichi)(JP/JP) 〒664 兵庫県伊丹市春日丘3丁目31番地 Hyogo, (JP) 越智敦子(OCHI, Atsuko)(JP/JP) 〒677 兵庫県西脇市堀町320番地7-203号 Hyogo, (JP) 榊 俊明(SAKAKI, Toshiaki)(JP/JP) 〒675 兵庫県加古川市尾上町養田1314番地の1 Hyogo, (JP) 林 正治(HAYASHI, Masaharu)(JP/JP) 〒640 和歌山県和歌山市榎原133-5 Wakayama, (JP) 関口一浩(SEKIGUCHI, Kazuhiro)(JP/JP) 久我昭仁(KUGA, Akihito)(JP/JP) 金丸英次(KANAMARU, Eiji)(JP/JP) 〒101 東京都千代田区神田錦町3-19-1 不二ラテックス株式会社内 Tokyo, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 千田 稔(SENDA, Minoru) 〒102 東京都千代田区一番町13番地 KGビル1階 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> AU, CA, KR, MX, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書																															
<b>(54) Title: PROCESS FOR PREPARING DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER LATEX MOLDING AND DEPROTEINIZING AGENT FOR NATURAL RUBBER LATEX</b>																																
<b>(54) 発明の名称</b> 脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法及び天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤																																
<b>(57) Abstract</b>  A process for preparing a deproteinized natural rubber latex, while lowering the allergen content of a natural rubber latex as the raw material to such an extent as will be safe for the human body without sacrificing the yield and moldability. The step of washing off non-rubber components is provided after each of the steps of proteolysis, precure, and molding by using an aqueous alkali solution, ammonia, water containing 0.005 to 0.02 % by weight of free chlorine, or an alcohol-water mixture having an alcohol content of 5 to 80 % by weight as the washing solution for the treatment. The process is suitable for the preparation of natural rubber products such as rubber gloves, condoms, catheters, and foam rubbers.  <table border="0"> <tr> <td>a ... Step</td> <td>p ... Low-protein, primary-cured natural rubber</td> </tr> <tr> <td>b ... Charging</td> <td>q ... Deproteinized, primary-cured natural rubber</td> </tr> <tr> <td>c ... Proteolysis</td> <td>r ... Deproteinized natural rubber</td> </tr> <tr> <td>d ... Precure</td> <td>s ... Raw material</td> </tr> <tr> <td>e ... Molding</td> <td>t ... Latex</td> </tr> <tr> <td>f ... Extraction and washing</td> <td>u ... Surfactant and protease</td> </tr> <tr> <td>g ... Peeling</td> <td>v ... Curing agent, curing assistant, curing accelerator, and antioxidant</td> </tr> <tr> <td>h ... Extraction and washing</td> <td>w ... Extractant and detergent (1)</td> </tr> <tr> <td>i ... Postcure</td> <td>x ... Adhesive</td> </tr> <tr> <td>j ... State of latex</td> <td>y ... Extractant and detergent (2)</td> </tr> <tr> <td>k ... Uncured natural rubber latex</td> <td></td> </tr> <tr> <td>l ... Uncured natural rubber latex</td> <td></td> </tr> <tr> <td>m ... Precured natural rubber latex</td> <td></td> </tr> <tr> <td>n ... Primary-cured natural rubber</td> <td></td> </tr> <tr> <td>o ... Low-protein, primary-cured natural rubber</td> <td></td> </tr> </table> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 20px;"> <div style="width: 30%;"> <p>ラテックスの状態</p> <p>未加硫天然ゴムラテックス</p> <p>未加硫天然ゴムラテックス</p> <p>前加硫天然ゴムラテックス</p> <p>1次加硫天然ゴム</p> <p>低蛋白1次加硫天然ゴム</p> <p>低蛋白1次加硫天然ゴム</p> <p>脱蛋白1次加硫天然ゴム</p> <p>脱蛋白天然ゴム</p> </div> <div style="width: 30%;"> <p>抽出洗浄</p> <p>抽出洗浄</p> <p>抽出洗浄</p> <p>抽出洗浄</p> <p>抽出洗浄</p> <p>抽出洗浄</p> <p>抽出洗浄</p> <p>抽出洗浄</p> <p>抽出洗浄</p> </div> <div style="width: 30%;"> <p>ラテックス</p> <p>界面活性剤、蛋白質分解酵素</p> <p>加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤、老化防止剤</p> <p>抽出洗浄剤(1)</p> <p>結着防止剤</p> <p>抽出洗浄剤(2)</p> </div> </div>			a ... Step	p ... Low-protein, primary-cured natural rubber	b ... Charging	q ... Deproteinized, primary-cured natural rubber	c ... Proteolysis	r ... Deproteinized natural rubber	d ... Precure	s ... Raw material	e ... Molding	t ... Latex	f ... Extraction and washing	u ... Surfactant and protease	g ... Peeling	v ... Curing agent, curing assistant, curing accelerator, and antioxidant	h ... Extraction and washing	w ... Extractant and detergent (1)	i ... Postcure	x ... Adhesive	j ... State of latex	y ... Extractant and detergent (2)	k ... Uncured natural rubber latex		l ... Uncured natural rubber latex		m ... Precured natural rubber latex		n ... Primary-cured natural rubber		o ... Low-protein, primary-cured natural rubber	
a ... Step	p ... Low-protein, primary-cured natural rubber																															
b ... Charging	q ... Deproteinized, primary-cured natural rubber																															
c ... Proteolysis	r ... Deproteinized natural rubber																															
d ... Precure	s ... Raw material																															
e ... Molding	t ... Latex																															
f ... Extraction and washing	u ... Surfactant and protease																															
g ... Peeling	v ... Curing agent, curing assistant, curing accelerator, and antioxidant																															
h ... Extraction and washing	w ... Extractant and detergent (1)																															
i ... Postcure	x ... Adhesive																															
j ... State of latex	y ... Extractant and detergent (2)																															
k ... Uncured natural rubber latex																																
l ... Uncured natural rubber latex																																
m ... Precured natural rubber latex																																
n ... Primary-cured natural rubber																																
o ... Low-protein, primary-cured natural rubber																																

(57) 要約

脱蛋白質天然ゴムテックス成形体の製造方法に関する。

原料となる天然ゴムラテックス中のアレルギー誘発物質量を、歩留りや成形性を低下させることなく、人体に安全な程度まで低下させることを目的とする。

蛋白質の分解、前加硫及び成形の各工程の処理後に、非ゴム分を洗浄除去する工程を設け、その処理の洗浄液として、アルカリ水溶液、アンモニア、遊離塩素を0.005～0.02重量%含む水又はアルコールの割合が5～80重量%であるアルコール-水混合液を用いる。

ゴム手袋、コンドーム、カテーテル、フォームラバー等の天然ゴム製品の製造方法として好適である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド		ヴァニア共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

## 明 細 書

発明の名称

脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法及び天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤

技術分野

本発明は、アレルギー誘発物質量が低減され、人体に安全な天然ゴムラテックス由来の手術用手袋、カテーテル、コンドーム、フォームラバー等のゴム製品の製造に使用する天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤に関し、更に本発明は、前記天然ゴムラテックス由来のゴム製品の製造に好適な、脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法に関する。

背景技術

天然ゴムラテックスは、フォームラバーのような発泡製品、手袋、コンドーム、カテーテル等の浸漬製品、粘着剤、接着剤などの原料として工業的に広く用いられている。天然ゴムラテックスは、農園で栽培されたヘビヤブラジリエンス等のゴムの樹の樹液として得られ、約30%のゴム分のほか、それぞれ数%程度の蛋白質、脂肪酸類、多糖類、無機質などの非ゴム成分を含んでおり、フィールドラテックスと呼ばれる。そして、工業用原料としては、フィールドラテックスをゴム分が約60%になるまで濃縮精製し、更にラテックスの腐敗を防止するためにラテックスに対して0.2~0.7%のアンモニアを添加した精製天然ゴムラテックスが用いられている。

このようなフィールドラテックスの濃縮精製方法としては、例えばクリーミング法や遠心分離法を挙げることができるが、一般には、精製効率の高い遠心分離法が用いられている。この遠心分離法によれば、蛋白質の含有量が2~3重量%程度にまで低減された精製天然ゴムラテックスを得ることができる。この精製天然ゴムラテックスに残存する蛋白質は、約半量が水溶性であり、ラテックス中で保護コロイドとして作用し、ラテックスの安定化に貢献している。また、残りの

蛋白質はゴム粒子と化学的に結合している。ゴム粒子と結合した親水性の蛋白質はゴム粒子の水中での安定化に寄与しており、更にそれ自体が酸化されやすいことから、ゴムの酸化および劣化を防止している。

しかし、近年、天然ゴム製の手袋などの医療用具等を使用することによって即時性アレルギーが発生することが報告され、問題となっている。この即時性アレルギーとしては、蕁麻疹に代表されるⅠⅤ型アレルギーや呼吸困難及びアナフィラキシ症状を呈するⅠ型アレルギーが知られている。このうちⅠⅤ型アレルギーの場合は、未加硫天然ゴムラテックスに配合された加硫促進剤が誘発物質となり、Ⅰ型アレルギー反応の場合は、ゴム中の蛋白質が誘発物質となることが確認されている。

このようなアレルギーは、天然ゴム中に存在する蛋白質等のアレルギー誘発物質（以下、「アレルゲン」という）との接触により体内に抗体ができた患者が再びアレルゲンに接触したときに発症することから、このアレルゲンを含む天然ゴム製品を常時使用している人の中に多くの潜在患者が含まれているおそれがあり、天然ゴム製の手術用手袋や検査用手袋を常用する医療関係者の罹病率は１０％に達するとの報告例もある。このため、米国食品医薬局（ＦＤＡ）が天然ゴム製品の製造業者に対して天然ゴム中の蛋白質を低減するように働きかけるなど、天然ゴム製品の使用によるアレルギーの発生は社会的に大きな問題になっている。

しかし、天然ゴムには上記した問題が指摘されているものの、その一方で、安価で、かつ強靱であり、天然ゴム製の手袋などは作業性やフィット感が優れているため、現状では天然ゴムに代わる適当な材料が見当たらない。このため、アレルゲン含有量を低減した天然ゴム製品を製造することが重要となっている。

主なアレルゲンである蛋白質を低減する方法としては、従来より、天然ゴムラテックス又は天然ゴム製品を温水で洗浄したり、洗浄タンクに適当な時間浸すなどの操作を行ったり、天然ゴム製品の表面を塩素などの薬品で処理するといった方法が用いられている。しかし、これらの方法ではアレルギーの発生を十分に低

減させることができるほど、アレルゲンを除去することができない。

また、そのほかにも、例えば、特開平 6-56902 号公報、特開平 6-56903 号公報、特開平 6-56904 号公報、特開平 6-56905 号公報及び特開平 6-56906 号公報には、蛋白質分解酵素及び界面活性剤を使用して脱蛋白質天然ゴムラテックスを得る技術が記載されている。

このような従来技術は蛋白質の除去にはある程度の効果を上げているが、今度は蛋白質を除去する際に使用した界面活性剤による新たな問題が生じるに至っている。界面活性剤はラテックスの安定化及び蛋白質の洗浄等の重要な作用をする成分であるが、その一方で、成形工程時に過剰に残存している場合は造膜性（成形性）を低下させたり、成形体の強度を低下させたりするという問題も有している。特にこの造膜性にかかわる問題は、コンドーム等のような薄膜製造に適用される直接浸漬法において、また界面活性剤として汎用されている陰イオン界面活性剤を使用した場合において顕著に発現することが知られている。そして、更に成形体中に残存する界面活性剤自体の存在によっても安全性が損なわれるおそれがあるという問題も生じている。

更に、上記従来技術は、水による稀釈と遠心分離等による濃縮操作が必要となるため、工数の増加による歩留りの低下の問題や製品の品質低下の問題も有している。

#### 発明の開示

本発明の一つの目的は、上記した従来技術の種々の問題点を解決するため、人体に安全な程度までアレルゲンを低下させるとともに、歩留りや製品の品質を低下させることのない、脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法を提供することである。

また、本発明の他の目的は、人体に安全な程度までアレルゲンを低下させることを目的とする脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法に好適な、天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤を提供することである。

したがって、本発明はこれらの目的を達成する手段として、下記の各態様を提供するものである。

本発明は、天然ゴムラテックスに蛋白質分解酵素、界面活性剤及び水を添加して蛋白質を分解する工程、前加硫工程、成形工程、及び抽出洗浄液を用いて非ゴム分を洗浄除去する工程を具備することを特徴とする脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法（以下、「第1の態様」という）を提供する。この場合、非ゴム分を洗浄除去する工程の後に、後加硫工程を具備していてもよい。

また、本発明は他の製造方法として、前記の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法において、蛋白質分解工程と前加硫工程の間に不純物を機械的に除去する工程を具備することを特徴とする脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法（以下、「第2の態様」という）を提供する。

また、本発明は他の製造方法として、脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法において、前加硫工程と成形工程の間に不純物を機械的に除去する工程を具備することを特徴とする脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法（以下、「第3の態様」という）を提供する。

また、本発明は、上記第1乃至第3の態様の非ゴム分を洗浄除去する工程において、特定の抽出洗浄液を用いる脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法を提供する。

さらに、本発明は、蛋白質分解酵素及びLD50（経口投与）が5000mg/kg以上である非イオン界面活性剤を含有することを特徴とする天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤（以下、「第4の態様」という）を提供する。

以下において、本発明を各態様ごとに詳細に説明する。なお、以下において各態様を適用する天然ゴムラテックスの種類は特に制限されるものではなく、例えば、市販されているハイアンモニア天然ゴムラテックス、ローアンモニア天然ゴムラテックス等の精製天然ゴムラテックスを用いることができる。

まず、第1の態様の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法について説

明する。

適当な反応槽に原料となる天然ゴムラテックスを仕込んだのち、第1工程となる蛋白質分解工程の処理をする。

第1工程における処理は、天然ゴムラテックスに蛋白質分解酵素及び界面活性剤を添加し、蛋白質を分解するものである。この工程の処理においては、蛋白質分解酵素の作用により、蛋白質が分解され低分子量化されるため、それまでゴム粒子に結合又は吸着していた蛋白質を容易に水相に移行させることができる。また、界面活性剤の作用により、蛋白質の存在下で安定に分散していたゴム粒子が蛋白質の分解により不安定化し、凝集することが防止されるとともに、蛋白質自体も洗浄される。

蛋白質分解酵素としては、後述の第4の態様の脱蛋白質処理剤において説明したものと同様のプロテアーゼを用いることができる。

蛋白質分解酵素の使用量は、好適な蛋白質の分解反応を確保するため、天然ゴムラテックスの固形分100重量部に対して0.0005～5.0重量部となる量であり、より好ましくは0.001～1.0重量部となる量であり、特に好ましくは0.01～0.1重量部になる量である。

界面活性剤としては、以下に示す(a)陰イオン界面活性剤、(b)非イオン界面活性剤、(c)両性界面活性剤を用いることができ、これらは1種類で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

(a) 陰イオン界面活性剤

陰イオン界面活性剤としては、カルボン酸系活性剤、スルホン酸系活性剤、硫酸エステル系活性剤、リン酸エステル系活性剤等を挙げることができる。

カルボン酸系活性剤としては、脂肪酸塩、多価カルボン酸塩、ポリカルボン酸塩、ロジン酸塩、ダイマー酸塩、ポリマー酸塩、トール油脂肪酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルアミドエーテル酢酸塩等を挙げることができる。

スルホン酸系活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸アルデヒド縮合物、アリールスルホン酸アルデヒド縮合物、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩等を挙げることができる。

硫酸エステル系活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノ、ジ又はトリスチリルフェニル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンモノ、ジ又はトリスチリルフェニル硫酸エステル塩等を挙げることができる。

リン酸エステル系活性剤としては、アルキルリン酸エステル塩、アルキルフェノールリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンモノ、ジ又はトリスチリルフェニルエーテルリン酸エステル塩等を挙げることができる。

また、これらの活性剤の塩としては、金属塩（Na, K, Ca, Mg, Zn等）、アンモニア塩、アルカノールアミン塩（トリエタノールアミン塩等）等を挙げることができる。

#### (b) 非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンエーテル系活性剤、ポリオキシアルキレンエステル系活性剤、多価アルコール脂肪酸エステル系活性剤、糖脂肪酸エステル系活性剤、アルキルポリグリコシド系活性剤等を挙げることができる。

ポリオキシアルキレンエーテル系の活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンポリオールアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノ、ジ又はトリスチリルフェニルエーテル等を挙げることができる。前記のポリオールとして



は、炭素数 2 ～ 12 の多価アルコール、例えば、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、グルコース、シュクロース、ペンタエリスリトール、ソルビタンを挙げることができる。

ポリオキシアルキレンエステル系活性剤としては、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルロジン酸エステル等を挙げることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル系活性剤としては、炭素数 2 ～ 12 の多価アルコールの脂肪酸エステル又はポリオキシアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステル等を挙げることができる。より具体的には、ソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等を挙げることができ、そのほかにもこれらのポリアルキレンオキシド付加物（例えば、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル等）も用いることができる。

糖脂肪酸エステル系活性剤としては、ショ糖、グルコース、マルトース、フラクトース、多糖類等の脂肪酸エステル等を挙げることができ、そのほかにもこれらのポリアルキレンオキシド付加物も用いることができる。

アルキルポリグリコシド系活性剤としては、グリコシドとしてグルコース、マルトース、フルクトース、ショ糖等を有する、アルキルグルコシド、アルキルポリグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルポリグルコシド等のほか、これらの脂肪酸エステル類を挙げることができる。また、これらのポリアルキレンオキシド付加物も用いることができる。

また、上記以外にも、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド等も用いることができる。

これらの非イオン界面活性剤におけるアルキル基としては、例えば、炭素数 4 ～ 30 の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルキル基を挙げることができる。

また、前記ポリオキシアルキレン基としては、炭素数2～4のアルキレン基を有するもの、例えば、エチレンオキシドの付加モル数が1～50モル程度のものを挙げることができる。更に、前記脂肪酸としては、例えば、炭素数4～30の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪酸を挙げることができる。

(c) 両性界面活性剤

両性界面活性剤としては、アミノ酸系活性剤、ベタイン系活性剤、イミダゾリン系活性剤、アミノオキシド系活性剤等を挙げることができる。

アミノ酸系活性剤としては、アシルアミノ酸塩、アシルサルコシン酸塩、アシロイルメチルアミノプロピオン酸塩、アルキルアミノプロピオン酸塩、アシルアミドエチルアミノヒドロキシエチルメチルカルボン酸塩等を挙げることができる。

ベタイン系活性剤としては、アルキルジメチルベタイン、アルキルヒドロキシエチルベタイン、アシルアミドプロピルヒドロキシプロピルアンモニオスルホベタイン、アシルアミドプロピルヒドロキシプロピルアンモニオスルホベタイン、リシノレイン酸アミドプロピルジメチルカルボキシメチルアンモニオベタイン等を挙げることができる。

イミダゾリン系活性剤としては、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、アルキルエトキシカルボキシメチルカルボキシメチルイミダゾリニウムベタイン等を挙げることができる。

アミノオキシド系活性剤としては、アルキルジメチルアミノオキシド等を挙げることができる。

界面活性剤の使用量は、上記した効果を発揮させるため、更に製品の強度を低下させないため、天然ゴムラテックスの固形分100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部になる量であり、特に好ましくは0.5～5重量部になる量である。

また、第1工程においては、原料となる天然ゴムラテックスの固形分濃度が高すぎる場合及び低過ぎる場合、いずれも蛋白質の分解反応が円滑に進行しないた

め、天然ゴムラテックス中の固形分濃度が約 10 ～ 60 重量%になるように、水の添加による稀釈又は濃縮処理することが好ましい。

第 1 工程における処理条件は酵素反応がなされるものであれば特に制限されるものではないが、円滑な蛋白質の分解反応を行うため、約 5 ～ 90 °C、好ましくは約 20 ～ 60 °C の温度で、約 2 分 ～ 24 時間、静置又は攪拌しながら行う。なお、界面活性剤の添加は、分解処理時又は分解処理後のいずれでもよいが、分解処理時が好ましい。また、反応に先立って、pH 調整剤により使用する酵素の最適 pH に調整することが好ましく、分散剤を併用することもできる。

この第 1 工程においては、後述の第 4 の態様の脱蛋白質処理剤を用いることができる。

第 2 工程は前加硫工程である。この工程の処理は、次工程の成形作業性を向上させるためのものである。

第 2 工程における加硫は、公知の加硫方法、例えば、硫黄加硫系、無硫黄加硫系、過酸化物加硫系又は放射線による方法を適用することができる。

加硫剤としては、硫黄、塩化硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、セレン、テルルのほか、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどの含硫黄有機化合物、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどの有機過酸化物、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、過酸化亜鉛などの金属酸化物等を挙げることができる。また、加硫促進剤としては、公知のアルデヒドアンモニア類、アルデヒドアミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカルバミン酸塩類、キサントゲン酸塩類などを挙げることができる。更に、必要に応じて、公知の加硫促進助剤、可塑剤、硬化剤、充填剤、老化防止剤等を配合することができる。

加硫条件は天然ゴムラテックスの量等に応じて適宜決定されるが、通常、約 20 ～ 60 °C で、約 0.1 ～ 24 時間が好ましい。また、放射線加硫法を適用する場合には、アクリル酸エステル等の増感剤を配合し、公知の方法により行うこと

ができる。この場合の放射線の照射強度は天然ゴムラテックスの組成、成形方法等に応じて適宜決定されるが、通常、約 1.0 ~ 5 Mrad が好ましい。

第 3 工程は成形工程である。なお、この工程の処理に先立ち、必要に応じて、ラテックスを安定化させるためにアンモニア水を添加することができる。成形方法は特に制限されず、製品の形態、用途に応じて、公知の方法、例えば直接浸漬法、注型法、押出法を適用することができる。

第 4 工程は洗浄液を用いて非ゴム成分を洗浄除去する工程（以下、「洗浄工程」という）である。

洗浄工程においては、非ゴム分を抽出して除去するとともに、成形体表面を洗浄する。この工程でいう非ゴム分とは、製造工程において添加したもの及び天然ゴムラテックス中にもともと含有されていたもののうち、人体に有害か又はゴム製品の品質保持に不要な成分をいうものであり、例えば、蛋白質分解酵素、界面活性剤、加硫促進剤、蛋白質分解物を挙げることができる。

洗浄液としては、(i) アルカリ水溶液、アンモニア、(ii) 遊離塩素を 0.005 ~ 0.02 重量% 含む水及び (iii) アルコールの割合が 5 ~ 80 重量% であるアルコール-水混合液からなる群より選ばれる 1 種以上を挙げることができる。この第 4 工程においては、洗浄液の種類に応じて、その使用量及び処理条件を適宜変更することが好ましい。以下において、洗浄液の詳細例を挙げ、それらを用いた場合における処理条件を説明する。

(i) アルカリ水溶液、アンモニア

洗浄液としてのアルカリ水溶液、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はアンモニアとしては、0.1 ~ 1.0 % 水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液、0.001 ~ 1.0 % のアンモニア水溶液を用いることができる。また、これらの洗浄液には、粘着防止剤として、0.01 ~ 1.0 % のシリコンエマルジョン又は 0.01 ~ 1.0 % の界面活性剤を配合することができる。更に、より粘着防止を確実にするため、タルク、コーンスターチ、シリカ等

の微粉末を、スラリー又は乾燥状態で成形体の表面に塗布したり、成形体の表面を塩素ガス処理することもできる。

処理方法は、成形体と洗浄液とを十分に接触させる方法であれば特に制限されず、例えば、適当な容器中に成形体と洗浄液を、重量比で約 1 : 10 ~ 1000 の割合で入れ、必要に応じて攪拌しながら保持する方法を適用することができる。

これらのアルカリ水溶液、アンモニアを用いた場合における洗浄処理条件は、20 ~ 100℃で数分 ~ 24 時間が好ましい。

この洗浄処理は、除去すべき非ゴム分の含有量等に応じて2回以上繰り返すことができるが、2回目以降の処理条件は1回目と同等か又はより高温でより長時間行うことが好ましい。更に、洗浄処理を2回以上する場合には、各処理工程の間に剥離工程を設ける。この剥離工程における処理は、例えば、回転ブラシによる方法、加圧注水による方法、圧縮空気による方法、手作業による方法等により行う。

(ii)遊離塩素を0.005 ~ 0.02重量%含む水

この洗浄液に含有される遊離塩素の量は、下記の理由から、0.005 ~ 0.02重量%であり、好ましくは0.005 ~ 0.01重量%である。

このような遊離塩素を含む水は、水に塩素ガスを吹き込む方法又は水に次亜塩素酸塩を投入する方法により得ることができる。遊離塩素の含有量は、洗浄液を過剰のヨウ化カリウムを含む水溶液中に入れ、生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで逆滴定することにより測定できる。

天然ゴムの塩素水による処理は、天然ゴム製手袋の滑性を向上させ、装着性を高めるために従来より行われている技術であり、アレルギーとなる蛋白質の低減に寄与することも知られているが、従来より用いられている塩素水の塩素含有量は0.06重量%以上である。このような高濃度の塩素水で洗浄し、蛋白質分解生成物などを抽出させる場合、ゴム成形体の表面が塩素化されて粗くなり、その表面積が増大することから、洗浄初期においては抽出速度が速まる。しかしなが

ら、塩素化の進行とともにゴムの表面が分子運動を行いにくい素材に変化したり、あるいは蛋白質の分解残渣であるアミノ酸類が酸化重合し、成形体表面に皮膜を形成することから、抽出が阻害され、結果として洗浄の効果が低下してしまう。一方、本態様における洗浄液は、塩素含有量が0.02重量%以下であることから、前述のような塩素化の進行にともなう洗浄効果の低下は見られない。

この洗浄液は、ラテックス成形体1gに対して10～1000g程度の割合で用い、これにラテックス成形体を浸漬し、1～24時間程度静置又は攪拌することにより洗浄を行う。洗浄温度は洗浄液の沸点以下であればよく、通常25～50℃であればよい。

(iii) アルコールの割合が5～80重量%であるアルコール-水混合液

アルコール-水混合液に用いるアルコールとしては、炭素数1～5の脂肪族アルコール又は炭素数1～2のアルコキシ基が置換した炭素数1～5の脂肪族アルコールを挙げることができる。これらに該当するものとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール（IPA）、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、これらにメトキシ又はエトキシが置換したもの等を挙げることができる。これらのうち、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、3-メチル-3-メトキシブタノール（MMBA）等が好ましい。

このようなアルコール-水混合液は、成形体を膨潤させ、好適な洗浄効果を発揮させるため、アルコール含有量が5～80重量%のものをを用いるが、このアルコールの含有量としては10～50重量%であることが好ましい。

アルコール-水混合液は、ラテックス成形体1gに対して10～1000g程度の割合で用い、これにラテックス成形体を浸漬し、1～24時間程度静置又は攪拌することにより洗浄を行う。洗浄温度はアルコール-水混合液の共沸点以下であればよく、通常25～50℃であればよい。

このようにアルコール-水混合液により天然ゴムラテックス成形体を洗浄した

場合、非ゴム分の除去能力が高いのは次の理由によるものと推定される。

通常、天然ゴムラテックスの洗浄においては、洗浄液（水）により成形体が膨潤するため、非ゴム分が抽出されやすくなるものと考えられている。しかし、水のみで洗浄した場合、成形体は当初は膨潤しているものの、親水性蛋白質などの親水性物質が洗浄除去されるに伴って、膨潤しなくなり、それにより洗浄効果が低下してくる。ところが、アルコール-水混合液を用いた場合、それに含まれるアルコールが成形体との親和力を有しているため、親水性物質が洗浄除去された場合でもラテックス成形体の膨潤状態を維持することができ、その結果、引き続き、安定した洗浄効果を発揮し続けることができる。

また、このようなアルコール-水混合液には、遊離塩素を含有させることができ、その場合の塩素含有量は好ましくは0.005～0.02重量%であり、特に好ましくは0.005～0.01重量%である。遊離塩素を含有するアルコール-水混合液を用いるときも、アルコール-水混合液と同様の条件にて洗浄処理を行えばよいが、洗浄温度が高いときは塩素含有量を多くし、逆に洗浄温度が低いときは塩素含有量を少なくすることにより、洗浄条件の適正化を図ることができる。

第5工程は後加硫工程である。前記洗浄工程により蛋白質分解物を初めとする非ゴム分が除去された成形体を、後加硫し、最終製品を得る。なお、洗浄工程終了後にそのまま製品として提供することができる場合には、この後加硫工程の処理はする必要がない。

後加硫条件は特に制限されないが、通常は、約70～120℃で約0.1～2.4時間が好ましい。

この第1の態様によれば、従来技術のように希釈及び濃縮工程が不要となり、製造工程を簡略化できるため、製造時間の短縮が可能となり、歩留りも向上できる。また、人体に安全な程度までアレルゲンを除去できる。

次に、第2の態様の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法について説

明する。この第2の態様は、第1の態様における蛋白質分解工程と前加硫工程の間に、更に不純物を機械的に除去する工程を付加したものである。この発明で用いる「不純物」とは、上記した「非ゴム分」とほぼ同一のものであるが、前加硫前であるため、加硫促進剤等は含まれない。

機械的除去方法としては、遠心分離法又は限外濾過法を用いることができる。遠心分離法は、ラテックスを遠心分離し、生じたしょう液（重液成分）に含まれるゴム分を濃縮することにより、精製するものである。一方、限外濾過法は、限外濾過膜により、蛋白質の分解生成物のみを濾過するものである。

この第2の態様によれば、より一層アレルギー量が低減された天然ゴム製品を得ることができる。

次に、第3の態様の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法について説明する。この第3の態様は、第1の態様における前加硫工程と成形工程の間に、更に不純物を機械的に除去する工程を付加したものである。この発明で用いる「不純物」とは、上記した「非ゴム分」と同一のものである。

この発明における機械除去方法としては、第2の態様と同様の方法を用いることができる。

この第3の態様によれば、より一層アレルギー量が低減された天然ゴム製品を得ることができる。

以上に説明した天然ゴムラテックス成形体の製造方法においては、上記した各工程以外にも、必要に応じて公知のゴム製品製造工程の処理を適宜組み合わせることができる。

次に、第4の態様である天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤（以下、「脱蛋白質処理剤」という）について説明する。

この第4の態様における蛋白質分解酵素としては公知のプロテアーゼを用いることができるが、それらのなかでも特にアルカリプロテアーゼを用いることが好ましい。これらのプロテアーゼの由来は特に制限されるものではなく、細菌由来



のプロテアーゼ、糸状菌由来のプロテアーゼ、酵母由来のプロテアーゼ等を挙げることができる。これらのなかでも細菌由来のプロテアーゼが好ましい。また、この第4の態様において、プロテアーゼは必要に応じて他の酵素、例えば、セルラーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、エステラーゼと組み合わせて用いることもできる。

脱蛋白質処理剤に用いるLD50が5000mg/kg以上である非イオン界面活性剤としては、LD50が15000mg/kg以上である多価アルコールエステル型活性剤、LD50が5000mg/kg以上であるポリオキシアルキレン型、多価アルコールエーテル型活性剤等を挙げることができる。

これらのうち多価アルコールエステル型活性剤としては、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等を挙げることができ、ポリオキシアルキレン型活性剤としては、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等を挙げることができ、多価アルコールエーテル型活性剤としては、アルキル（ポリ）グリコシド、ポリオキシエチレンアルキル（ポリ）グリコシド等を挙げることができる。これらの界面活性剤は1種を又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

脱蛋白質処理剤における蛋白質分解酵素と前記非イオン界面活性剤との配合割合は、重量比で1:1～1:5000が好ましい。

脱蛋白質処理剤は、必要に応じて賦形剤や増量剤を用い、粉末状、水を含む液状、固形状等の所望の剤型にすることができる。脱蛋白質処理剤は、処理時には、原料となる天然ゴムラテックス中に投入することにより使用する。

脱蛋白質処理剤の使用量は、原料となる天然ゴムラテックス中の蛋白質含有量及び脱蛋白質処理剤の蛋白質分解酵素と界面活性剤の組成を考慮して、適宜調整する。その一使用例としては、好適な蛋白質の分解反応、安定性及び洗浄性を確

保するため、更に好適な成形性もあわせて確保するため、脱蛋白質処理剤中の各成分の使用量が次の範囲となることが好ましい。

蛋白質分解酵素の使用量は、天然ゴムラテックスの固形分 100 重量部に対して 0.0005～5.0 重量部となる量であり、より好ましくは 0.001～1.0 重量部となる量であり、特に好ましくは 0.01～0.1 重量部になる量である。一方、界面活性剤の使用量は、天然ゴムラテックスの固形分 100 重量部に対して 0.1～10 重量部になる量であり、より好ましくは 0.5～5 重量部になる量である。

この第 4 の態様の脱蛋白質処理剤を脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造における蛋白質分解工程に使用した場合、蛋白質の洗浄性及びラテックスの安定性が優れており、後の成形工程において、特に直接浸漬法を適用する成形工程において、造膜性が優れている。また、LD50 が 5000 mg/kg 以上という安全性の高い界面活性剤を含有しているため、界面活性剤が製品中に残存した場合でも、人体への安全性が高い。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1～5 の製造方法を説明するための図である。

図 2 は、比較例 1 の製造方法を説明するための図である。

図 3 は、比較例 2 及び 3 の製造方法を説明するための図である。

図 4 は、比較例 4 の製造方法を説明するための図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下において、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではなく、当業者によって通常なされる変更も本発明の範囲に含まれるものである。

#### 実施例 1

##### (1) 蛋白質分解工程

高アンモニア天然ゴムラテックス（マレーシア産、固形分濃度 60%、総窒素

含有量 0.200%) 167 g に、界面活性剤としてラウリン酸カリウム水溶液 (固形分濃度 20%) 10 g 及びプロテアーゼ 0.5 g を加え、反応系を均一に分散させた状態で、50℃で5時間保持した。

#### (2) 前加硫工程

次に、反応系を放冷後、硫黄分散体 (固形分濃度 50%) 4 g、亜鉛華分散体 (固形分濃度 50%) 2 g、加硫促進剤としてジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛分散体 (固形分濃度 50%, 総窒素含有量 0.06%) 1 g 及び老化防止剤としてフェノール系老化防止剤分散体 (固形分濃度 50%, 総窒素量 0%) 1 g を加え、攪拌しながら 50℃で 15 時間加熱し、非ゴム分 (蛋白質分解酵素、界面活性剤、加硫促進剤、蛋白質分解生成物、老化防止剤等) を含むラテックスを得た。

#### (3) 成形工程

次に、このラテックスをガラス板上に流延し、室温で 24 時間放置してフィルム状の成形体 106.7 g を得た。

#### (4) 洗浄工程

その後、抽出洗浄タンク (容量 20 リットル) に、フィルム状の成形体 106.7 g と、0.1% 水酸化ナトリウム水溶液 10 kg を加え、攪拌しながら 40℃で 2 分間保持した。

#### (5) 後加硫工程

次に、抽出洗浄タンクから成形体を取り出し、90℃で 30 分間の条件で後加硫し、最終製品としてのフィルム 104.2 g を得た。歩留り及び総窒素量の測定結果を表 1 に示す。蛋白質含有率及び歩留りは次の方法により求めた。

##### (蛋白質含有率)

ケールダール窒素分析法 (YASUYUKI TANAKA etc., J. nat. Rubb. Res., 7(2), 152-155, 1992) により測定した。

##### (歩留り)

次の数式から算出した。

歩留り (%) = (後加硫乾燥後の成形体重量) / (Σ原料ラテックス中の固形分濃度) × 100

実施例 2 ～ 5

図 1 に示す製造工程に従って、天然ゴム成形体を得た。原料の天然ゴムラテックスは実施例 1 と同様のものを同量用い、各工程の処理方法及び条件は実施例 1 と同様にした。なお、洗浄工程は表 1 に示す条件で 2 回行い、その間に剥離工程を設けた。この剥離工程における処理は、粘着防止剤として 0.1 % シリコーンエマルジョン及び 1 % コーンスターチを加えて行った。歩留り及び総蛋白質量の測定結果を表 1 に示す。

比較例 1

図 2 に示す製造工程に従って、天然ゴム成形体を得た。原料の天然ゴムラテックスは実施例 1 と同様のものを同量用い、各工程の処理方法及び条件は実施例 1 と同様にした。なお、遠心分離は、デ・ラバル型遠心分離機（遠心分離時の加速度：約 10000 G）を用い、固形分が約 65 % になるまで行った。歩留り及び総窒素量の測定結果を表 1 に示す。

比較例 2 及び 3

図 3 に示す製造工程に従って、天然ゴム成形体を得た。原料の天然ゴムラテックスは実施例 1 と同様のものを同量用い、各工程の処理方法及び条件は実施例 1 と同様にした。なお、遠心分離は比較例 1 と同条件で行った。歩留り及び総窒素量の測定結果を表 1 に示す。

比較例 4

図 4 に示す製造工程に従って、天然ゴム成形体を得た。原料の天然ゴムラテックスは実施例 1 と同様のものを同量用い、各工程の処理方法及び条件は実施例 1 と同様にした。歩留り及び総窒素量の測定結果を表 1 に示す。

表 1

	洗浄処理の条件 1 回目	洗浄処理の条件 2 回目	歩留り (%)	総窒素量 (%)
実施例 1	0.1%NaOH, 40 °C 2分	—	98	0.045
実施例 2	0.1%NaOH, 40 °C 2分	0.1%NaOH, 40 °C 24hr	98	0.039
実施例 3	0.1%NH <sub>3</sub> , 40°C 2分	0.1%NH <sub>3</sub> , 40°C 24hr	98	0.042
実施例 4	0.1%NaOH, 40 °C 2分	0.1%NaOH, 100°C 0.5hr	98	0.017
実施例 5	0.1%NH <sub>3</sub> , 40°C 2分	0.1%NH <sub>3</sub> , 100 °C 0.5hr	98	0.020
比較例 1	0.1%NaOH, 40 °C 2分	—	85	0.037
比較例 2	0.1%NaOH, 40 °C 2分	—	85	0.022
比較例 3	0.1%NH <sub>3</sub> , 40°C 2分	0.1%NH <sub>3</sub> , 40°C 24hr	85	0.020
比較例 4	0.1%NaOH, 40 °C 2分	—	98	0.280

表 1 から明らかなとおり、実施例 1 により得られた天然ゴム成形体は、歩留りが 98% であった。また、総窒素量も 0.045% まで低下させることができ、更に、洗浄工程を 2 回設けた実施例 2～5 は、歩留りは 98% のままで、総窒素量をより一層低下させることができた。

これに対して、比較例 1 は総窒素量は低下させることができたものの、工程数が多過ぎるため歩留りが悪く、また製造時間が長くなり過ぎるため、工業的には不利な方法であった。

また、比較例 2 及び 3 は、総窒素量を大きく低下させることができる点では優れているが、遠心分離工程を要するため設備投資が大きくなり、それにともない歩留りも低下していた。

更に、比較例 4 は、工程数が少ないため歩留りは高いが、天然ゴム成形体中に残存する総窒素量が大き過ぎ、この方法では安全な製品を提供することができない。

実施例 6 ～ 14、比較例 5 ～ 8

(1) 蛋白質分解工程

市販のハイアンモニア天然ゴムラテックス（ゴム固形分 60%、アンモニア含有量 0.7%）に、ゴム固形分に対して非イオン-陰イオン複合系界面活性剤 1 重量%、プロテアーゼ 0.02 重量%となるように添加し、40℃で 24 時間酵素反応を行わせた。

上記非イオン-陰イオン複合系界面活性剤としては花王（株）のエマール E-70C（ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム）を、プロテアーゼとしては花王（株）のアルカリプロテアーゼをそれぞれ用いた。

(2) 前加硫工程

上記酵素反応を行ったラテックスをそのまま原料とし、このラテックスのゴム分に対して、硫黄 1 重量部、酸化亜鉛 1 重量部、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛 0.6 重量部を添加し、30℃で 24 時間前加硫を行った。

(3) 成形工程

次に、得られた前加硫ラテックスを用い、直接浸漬法にてゴム膜の平均厚さが 0.25 mm である手袋を作製した。

(4) 洗浄工程

次に、前工程で得られたゴム手袋を、1 g 当たり 300 g の各洗浄液（表 2 参照）中、表 2 に示す条件で軽く攪拌しながら洗浄を行った。なお、比較例 5 は洗浄を行わなかった。比較例 6 で用いた洗浄液は純水である。

(5) 後加硫工程

次に、ゴム手袋を取り出し、90℃で 30 分間の条件で後加硫し、最終製品とした。

## (洗浄効果の評価)

実施例 6 ～ 14 及び比較例 5 ～ 8 において、洗浄工程後のゴム手袋を 2 cm 角に切り取ったものを測定試料として用い、次の方法により、洗浄効果の評価を行った。洗浄前の試料と、各実施例および比較例において洗浄された試料とを、それぞれ乾燥させた状態で使用し、試料 400 mg 当たり純水 5 ml を用いて、40℃で1時間蛋白質の抽出を行った。抽出された蛋白類似物質は、改良ローリー試薬を用いる S I G M A 社の蛋白定量キット (Procedure No. P5656) により、蛋白質を沈澱させない直接法を用い、750 nm の吸光度を測定し、抽出液の蛋白質量をアルブミンを標準物質として作製した検量線からアルブミン換算量として求め、成形体試料当りに換算した値をラテックス成形体の残存蛋白質量とした。

表 2

	アルコールの種類	洗浄液のアルコール含有量(重量%)	洗浄液の遊離塩素濃度(重量%)	洗浄温度(℃)	洗浄時間(時間)	残存した蛋白質の量(μg/g)
実施例 6	エタノール	50	0	40	24	70
実施例 7	エタノール	50	0.005	25	24	55
実施例 8	エタノール	50	0.010	25	24	50
実施例 9	エタノール	50	0.020	25	24	60
実施例 10	エタノール	25	0.010	25	24	45
実施例 11	エタノール	75	0.010	25	24	52
実施例 12	メタノール	50	0.010	25	24	75
実施例 13	I P A	50	0	40	24	55
実施例 14	M M B A	10	0	40	24	60
比較例 5	—	—	—	—	—	7964
比較例 6	—	0	0	40	24	700
比較例 7	—	0	0.044	25	24	1360
比較例 8	エタノール	90	0.010	25	24	1200

## 実施例 15～17、比較例 9～11

実施例 6～14 および比較例 5～8 と同様にして、ゴム膜の平均厚さが 0.25 mm である手袋を作製した。これらの実施例 15～17 及び比較例 10、11 で用いた洗浄液の組成、洗浄温度及び洗浄時間を表 3 に示す。なお、比較例 9 は洗浄を行わなかった。比較例 10 で用いた洗浄液は純水である。

## (洗浄効果の評価)

実施例 15～17 及び比較例 9～11 において、洗浄工程後のゴム手袋を 2 cm 角に切り取ったものを測定試料として用い、実施例 6～14 と同様にして、洗浄効果の評価を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

	処理液の 遊離塩素濃度 (重量%)	洗浄 温度 (℃)	洗浄 時間 (時間)	残存した 蛋白質の量 ( $\mu\text{g/g}$ )
実施例 15	0.020	25	24	253
実施例 16	0.010	25	24	50
実施例 17	0.005	40	24	30
比較例 9	—	—	—	7964
比較例 10	0	25	24	1485
比較例 11	0.044	25	24	1360

## 実施例 18

## (1) 蛋白質分解工程



フィールドラテックス（ゴム固形分 30 %）に、ゴム固形分に対して非イオン-陰イオン複合系界面活性剤 1 %、プロテアーゼ 0.02 % となるように添加し、40 °C で 24 時間酵素反応させた。

上記フィールドラテックスにはマレーシア FELDA 社のラテックスを、非イオン-陰イオン複合系界面活性剤には花王（株）のエマール E-70C（ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム）を、プロテアーゼとしては花王（株）製のアルカリプロテアーゼをそれぞれ用いた。

#### （2）遠心分離工程

酵素処理後、ゴム固形分の濃度が 10 % となるように水で希釈し、デラバル型連続遠心分離機（遠心分離時の加速度：約 10000 G）を用い、固形ゴム分の濃度が 65 % になるまで濃縮精製した。濃縮精製により得られたクリームを、再度ゴム成分が 10 % になるように水で希釈し、再度遠心分離を行って、ゴム固形分の濃度 65 %、生ゴムの窒素含有量（N %）が 0.007 % の脱蛋白質天然ゴムラテックスを得た。

#### （3）前加硫工程

このラテックスを原料とし、このラテックスのゴム固形分 100 重量部に対して、硫黄 1 重量部、酸化亜鉛 1 重量部、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛 0.6 重量部を添加し、30 °C で 24 時間加硫を行った。

#### （4）成形工程

更に、加硫により得られた前加硫ラテックスを用い、ゴム膜の平均厚さが 0.25 mm である天然ゴム製手袋を直接浸漬法により作製した。

#### （5）洗浄工程

次に、前工程で得られたゴム手袋を、1 g 当たり 300 g の洗浄液中、40 °C の温度で 30 分間、軽く攪拌しながら洗浄を行った（条件等は表 4 参照）。

#### （6）後加硫工程

次に、ゴム手袋を取り出し、90 °C で 30 分間の条件で後加硫し、最終製品と

した。

(洗浄効果の評価)

実施例 18 において、洗浄工程後のゴム手袋を 2 c m 角に切り取ったものを測定試料として用い、実施例 6 ~ 14 と同様にして、洗浄効果の評価を行った。結果を表 4 に示す。

実施例 19 ~ 26 及び比較例 12 ~ 16

実施例 18 と同様にして脱蛋白天然ゴムラテックスからなるゴム製手袋を作製した(条件等は表 4 参照)。なお、比較例 12 は洗浄を行わなかった。比較例 13 の処理液は純水である。次に、実施例 18 と同様にして試料を作成し、洗浄効果の評価を行った。結果を表 4 に示す。

表 4

	アルコールの種類	処理液のアルコール含有量(重量%)	処理液の遊離塩素濃度(重量%)	処理条件		残存した蛋白質の量( $\mu\text{g/g}$ )
				温度( $^{\circ}\text{C}$ )	時間(分)	
実施例 18	エタノール	50	0	40	30	40
実施例 19	エタノール	50	0.005	25	15	32
実施例 20	エタノール	50	0.010	25	15	30
実施例 21	エタノール	50	0.020	25	15	38
実施例 22	エタノール	25	0.010	25	15	25
実施例 23	エタノール	75	0.010	25	15	32
実施例 24	メタノール	50	0	25	15	35
実施例 25	I P A	50	0	40	30	25
実施例 26	M M B A	10	0	40	30	30
比較例 12	—	—	—	—	—	180
比較例 13	—	0	0	40	30	100
比較例 14	—	0	0.066	25	15	120
比較例 15	エタノール	1	0.010	25	15	90
比較例 16	エタノール	90	0.010	25	15	100

## 実施例 27

### (1) 蛋白質分解工程

高アンモニア天然ゴムラテックス（マレーシア産、固形分濃度 60 %、総窒素含有量 0.200 %）100 重量部に、脱蛋白質処理剤として、ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノオレート（非イオン界面活性剤、LD50 > 15000mg/kg）3 重量部とプロテアーゼ 0.05 重量部を加え、反応系を均一に分散させた状態で、50℃で5時間保持した。

### (2) 前加硫工程

次に、反応系を放冷後、硫黄 2 重量部、酸化亜鉛 1 重量部、加硫促進剤としてジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛（総窒素含有量 0.06 %）0.5 重量部及び老化防止剤としてフェノール系老化防止剤（総窒素量 0 %）0.5 重量部を加え、攪拌しながら 50℃で15時間加熱し、固形分濃度約 60 %のラテックスを得た。

### (3) 遠心分離工程

次に、前工程で得たラテックスを放冷後、純水を固形分濃度が 20 %になるように加え、デ・ラバル型遠心分離機（遠心分離時の加速度：約 10000 G）を用いて遠心分離し、固形分濃度約 65 %のラテックスを得た。その後、純水で固形分濃度が 20 %になるように希釈し、再度同じ条件で遠心分離した。

### (4) 成形工程

遠心分離後のラテックスに 1 %アンモニアを加え、固形分濃度 60 %まで希釈した。次に、このラテックス中に試験管形状のガラス製型を直接浸漬したのち、引き上げ、90℃で5分間オープン中で加熱乾燥して成形した。

### (5) 洗浄工程

その後、抽出洗浄タンク中に、前工程で得た成形体（ガラス製型に付着した状態のもの）と 0.1 %水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比で 1 : 100（ただし、成形体のみの重量で、ガラス製型の重量は含まない）の割合で加え、攪拌しなが

ら 40℃で2分間保持した。

(6) 剥離工程

次に、粘着防止剤として0.1%のシリコンエマルジョン及び1%のコーンスターチを加え、ガラス製型から成形体を剥離した。

(7) 洗浄工程

その後、前記洗浄工程と同様の処理を繰り返した。ただし、保持条件は100℃で0.5時間とした。

(8) 後加硫工程

次に、反応容器から成形体を取り出し、90℃で30分間の条件で後加硫して、最終製品を得た。この成形体中の総窒素量をケールダール法により測定したところ、0.05%未満であった。

この製造方法の前加硫工程及び遠心分離工程におけるラテックスの安定性と、直接浸漬工程における造膜性を、目視により次の基準で観察評価した。結果を表5に示す。

(安定性)

○：ラテックスに凝集及び粘度の上昇がなく、均一に分散している。

×：ラテックスに凝集及び粘度の上昇が見られる。

(造膜性)

○：速やかに造膜でき、厚さも均一である。

×：液だれが激しく造膜速度も遅く、厚さも不均一な部分が見られる。

実施例28及び29

実施例27と同様の方法でゴム成形体を得た。ただし、脱蛋白質処理剤中のポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレートの含有量は、実施例28は4重量部とし、実施例29は5重量部とした。これらの成形体中の総窒素量をケールダール法により測定したところ、いずれも0.05%未満であった。各実施例について、実施例27と同様の試験を行った。結果を表5に示す。

## 比較例 17～19

実施例 27 と同様の方法でゴム成形体を得た。ただし、脱蛋白質処理剤中の界面活性剤として、陰イオン界面活性剤であるポリオキシエチレン(3)ラウリル硫酸ナトリウムを用い、その使用量は、比較例 17 は実施例 27 と同量の 3 重量部とし、比較例 18 は 4 重量部とし、比較例 19 は 5 重量部とした。各比較例について、実施例 27 と同様の試験を行った。結果を表 5 に示す。

表 5

	界面活性剤の種類	使用量	安 定 性		直接浸漬工程の造膜性
			前加硫	遠心分離	
実施例 27	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレート	3	○	○	○
実施例 28	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレート	4	○	○	○
実施例 29	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレート	5	○	○	○
比較例 17	ポリオキシエチレン(3)ラウリル 硫酸Na	3	○	○	×
比較例 18	ポリオキシエチレン(3)ラウリル 硫酸Na	4	○	○	×
比較例 19	ポリオキシエチレン(3)ラウリル 硫酸Na	5	○	○	×

表 5 から明らかなとおり、脱蛋白質処理剤の成分として非イオン性界面活性剤を用いた実施例 27～29 は、前加硫工程及び遠心分離工程のいずれにおいてもラテックスの安定性が高く、円滑な作業性を確保することができた。また、直接浸漬工程における造膜性が優れており、均一な厚さの製品を速やかに成形するこ

とができた。

これに対して陰イオン界面活性剤を用いた比較例 17～19 は、ラテックスの安定性は高かったものの、直接浸漬工程においては液だれが激しく、造膜に時間もかかり、得られたものも厚さが不均一で製品としては不適であった。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の脱蛋白質処理剤及び天然ゴムラテックス成形体の製造方法は、既存の天然ゴム製品の製造装置にそのまま適用することができ、前記製造方法は、フォームラバー等の発泡製品、手袋、コンドーム、カテーテル等の浸漬製品の製造方法として好適である。

## 請求の範囲

1. 天然ゴムラテックスに蛋白質分解酵素及び界面活性剤を添加して蛋白質を分解する工程、前加硫工程、成形工程、及び洗浄液を用いて非ゴム分を洗浄除去する工程を具備することを特徴とする脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

2. 洗浄液を用いて非ゴム分を洗浄除去する工程の後に、後加硫工程を具備する請求項1記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

3. 蛋白質分解工程と前加硫工程の間に不純物を機械的に除去する工程を具備する請求項1又は2記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

4. 前加硫工程と成形工程の間に不純物を機械的に除去する工程を具備する請求項1又は2記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

5. 蛋白質を分解する工程における界面活性剤の使用量が、天然ゴムラテックスの固形分100重量部に対して0.1～10重量部である請求項1又は2記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

6. 非ゴム分を洗浄除去する工程を2回以上具備し、各洗浄除去工程の間に剥離工程を具備している請求項1又は2記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

7. 非ゴム分を洗浄除去する工程において用いる洗浄液が、アルカリ水溶液、アンモニア、遊離塩素を0.005～0.02重量%含む水及びアルコールの割合が5～80重量%であるアルコール-水混合液からなる群より選ばれる1種以上である請求項1又は2記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

8. 前記アルコール-水混合液に含まれるアルコールが、炭素数1～5の脂肪族アルコール及び炭素数1～2のアルコキシ基が置換した炭素数1～5の脂肪族アルコールからなる群より選ばれる1種以上である請求項7記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

9. 前記アルコールが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール又は3-メチル-3-メトキシブタノールである請求項7記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

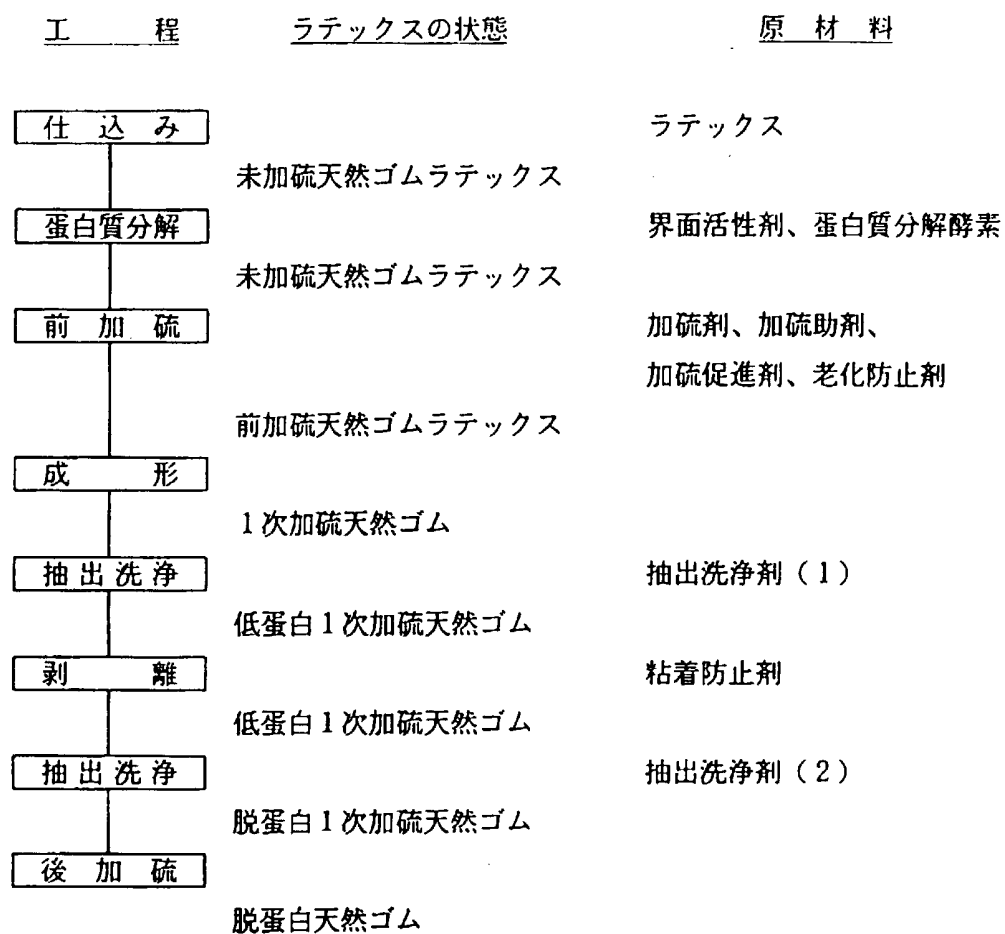
10. 前記アルコール-水混合液が、遊離塩素を0.005～0.02重量%の割合で含むものである請求項7記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

11. 蛋白質分解酵素及びLD50が5000mg/kg以上である非イオン界面活性剤を含有することを特徴とする天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤。

12. 非イオン界面活性剤が多価アルコールエステル型、ポリオキシアルキレン型又は多価アルコールエーテル型の活性剤である請求項11記載の天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤。



図 1



## 図 2

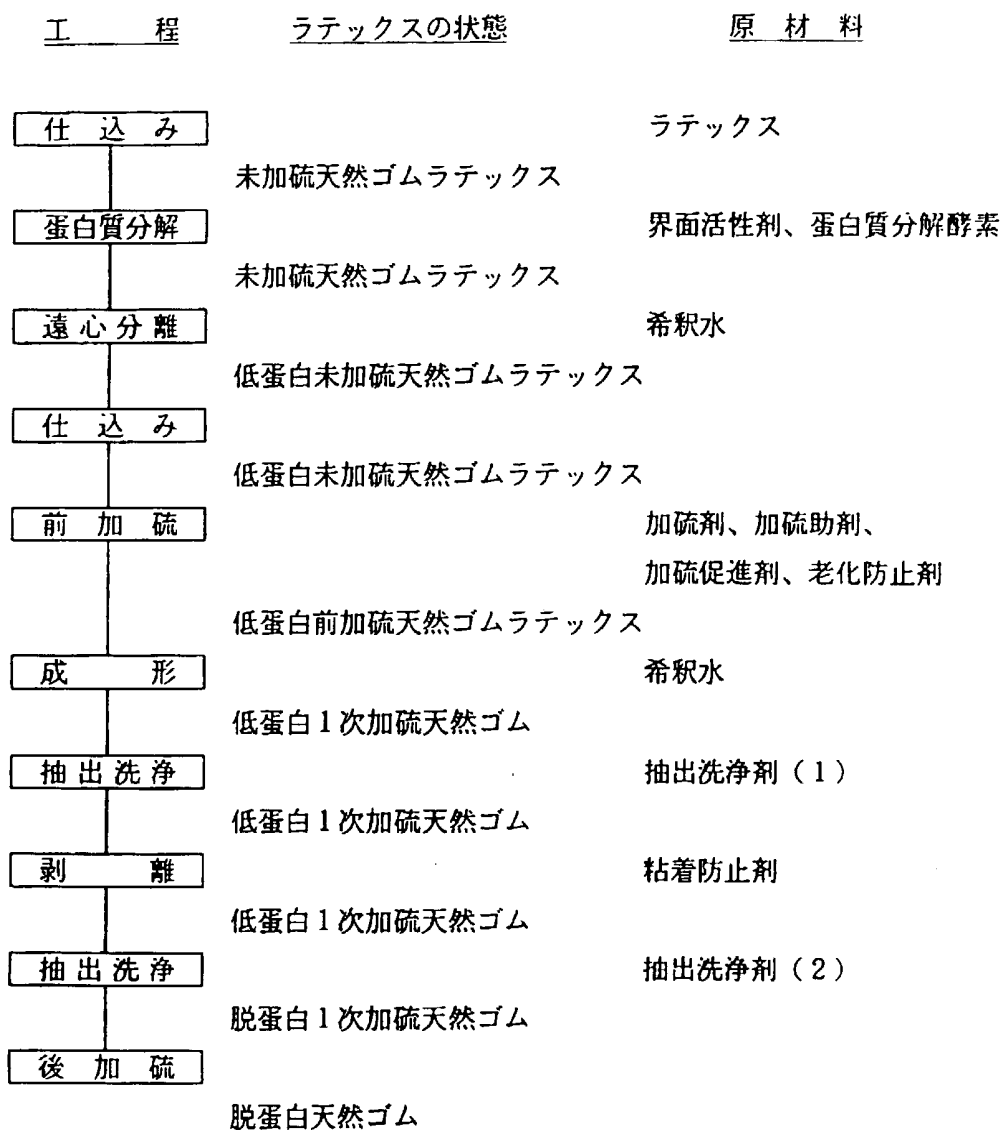
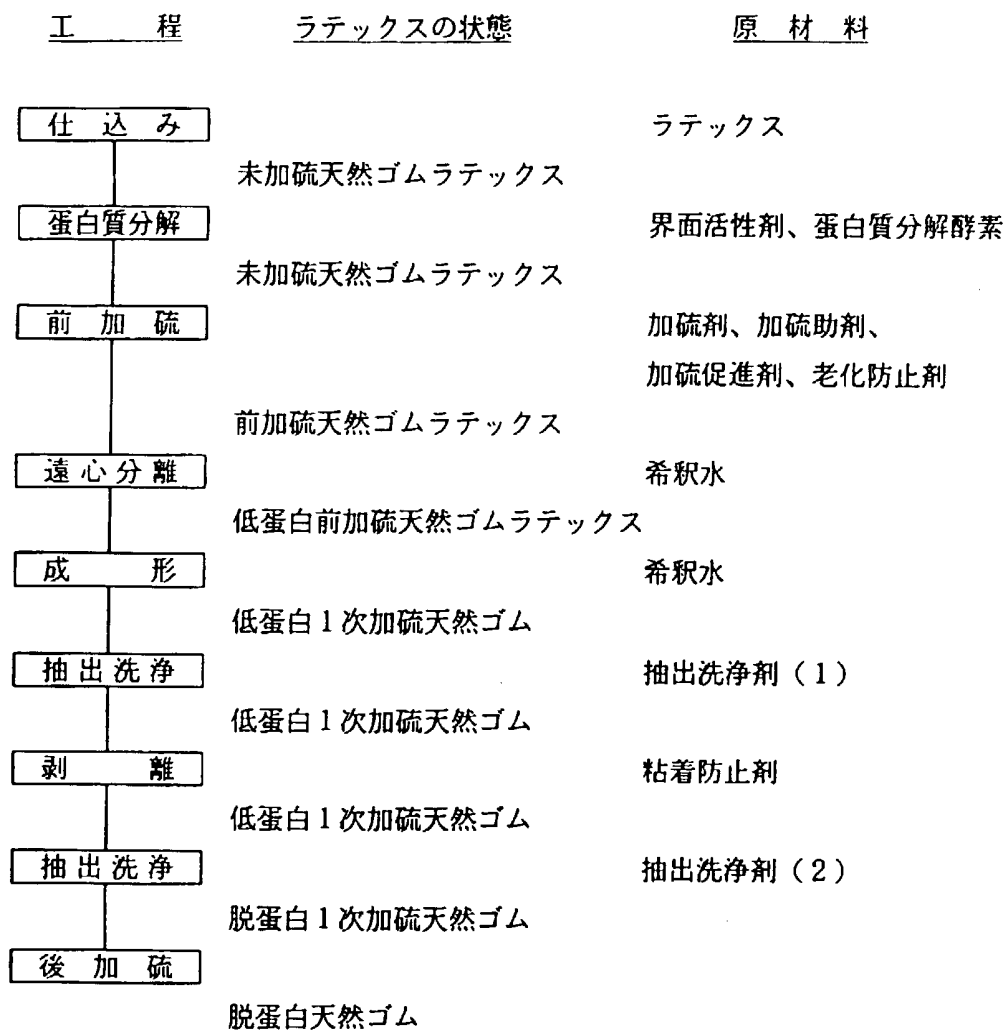
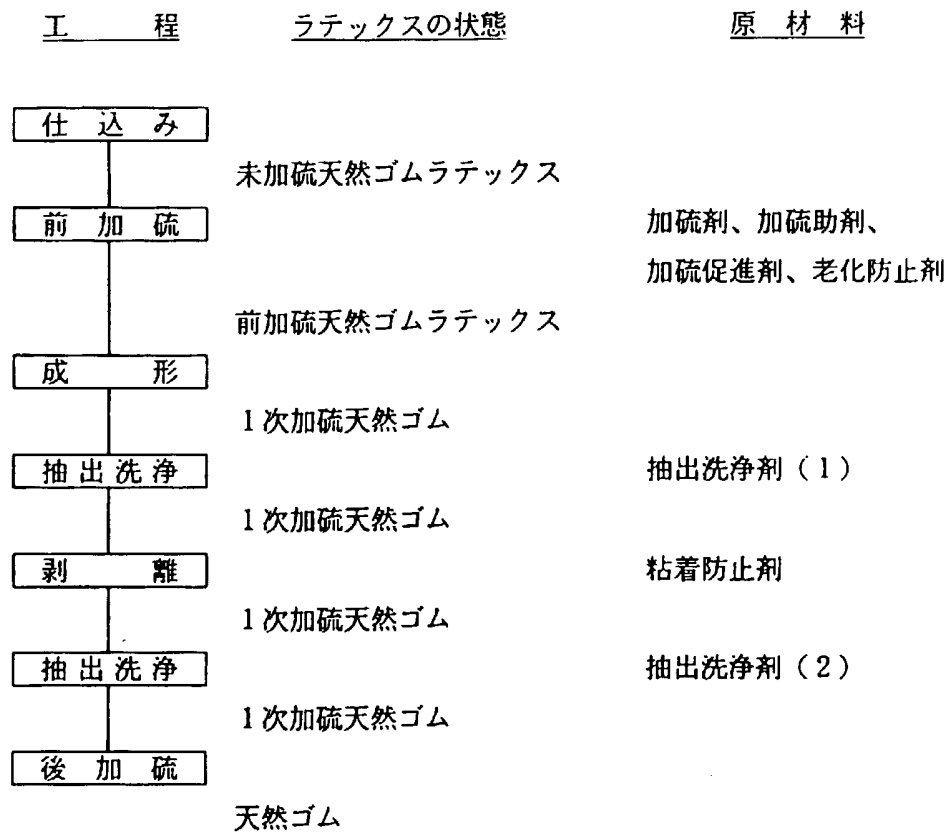


図 3



## 図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00640

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08J5/02, C08C1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08J5/02, C08C1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-256404, A (Fuji Latex Co., Ltd.), September 13, 1994 (13. 09. 94), Claim, line 19, column 4 to line 14, column 5 (Family: none)	1 - 12
A	JP, 5-202200, A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), August 10, 1993 (10. 08. 93), Claim, lines 19 to 23, column 1 (Family: none)	1 - 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 7, 1996 (07. 06. 96)

Date of mailing of the international search report

June 18, 1996 (18. 06. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/00640

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 INT. Cl. <sup>8</sup> C08J5/02, C08C1/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 INT. Cl. <sup>8</sup> C08J5/02, C08C1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-256404, A (不二ラテックス株式会社) 13. 9月. 1994 (13. 09. 94) クレーム、第4欄第19行~第5欄第14行 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 5-202200, A (住友ゴム工業株式会社) 10. 8月. 1993 (10. 08. 93) クレーム、第1欄第19行~第23行 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 96

国際調査報告の発送日

18.06.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井 出 隆 一 印

4 F 7310

電話番号 03-3581-1101 内線 3429